



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 421 928 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90810736.0

(51) Int. Cl.⁵: C07C 69/732, C08K 5/10

(22) Anmeldetag: 25.09.90

(30) Priorität: 02.10.89 CH 3583/89

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

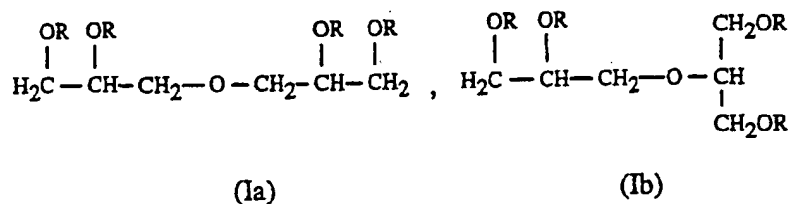
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/15

(72) Erfinder: Pitteloud, Rita, Dr.
Sur le Village
CH-1724 Praroman(CH)

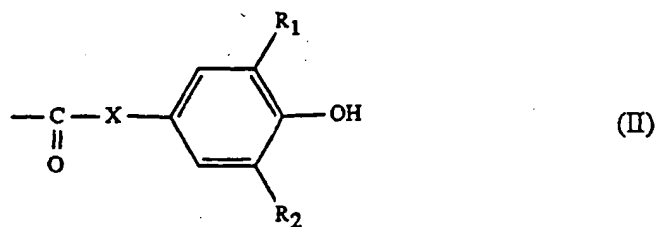
(94) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(54) Hydroxyphenylcarbonsäureester als Stabilisatoren.

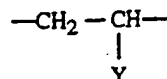
(57) Die neuen Verbindungen der Formeln Ia und Ib,



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe der Formel II bedeuten,



worin X eine direkte Bindung, Methylen, Ethylen oder eine Gruppe



bedeutet und Y C₁-C₈-Alkyl ist.

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet, eignen sich zum Stabilisieren von organischem Material gegen thermischen, oxidativen oder aktinischen Abbau.

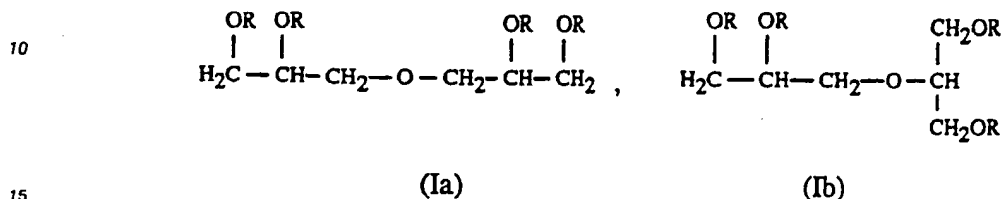
EP 0 421 928 A2

HYDROXYPHENYLCARBONSÄUREESTER ALS STABILISATOREN

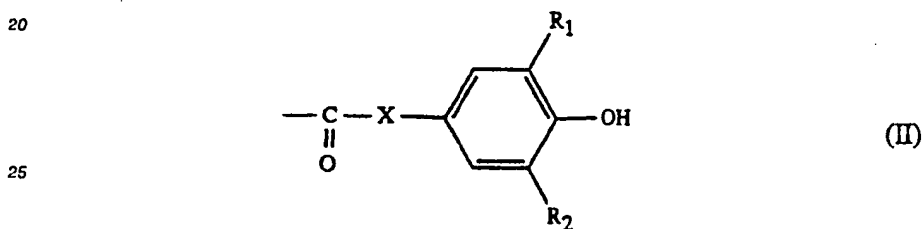
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hydroxyphenylcarbonsäureester, die mit diesen Verbindungen gegen thermischen, oxidativen und aktinischen Abbau stabilisierten organischen Materialien sowie die Verwendung der Hydroxyphenylcarbonsäureester als Stabilisatoren.

Dialkyl-hydroxyphenylcarbonsäureester von Di- und Tripentaerythrit und deren Verwendung als Stabilisatoren werden zum Beispiel in US-A-3,642,868 beschrieben. Ferner werden Dialkyl-hydroxyphenylcarbonsäureester in EP-A-366,040 und Derwent-Referat 87-105824/15 offenbart.

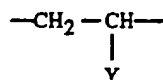
Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib,



worin die Reste R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe der Formel II bedeuten,



worin X eine direkte Bindung, Methylen, Ethylen oder eine Gruppe



bedeutet und Y C₁-C₈-Alkyl ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet.

Y bedeutet als C₁-C₈-Alkyl z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Geradkettiges Alkyl, insbesondere Methyl ist bevorzugt.

R₁ und R₂ bedeuten als C₁-C₁₈-Alkyl z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl. C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl und tert-Butyl sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind R₁ und R₂ tert-Butyl.

R₁ und R₂ bedeuten als C₅-C₁₂-Cycloalkyl z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl. C₅-C₇-Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl ist eine der bevorzugten Bedeutungen für R₁ und R₂.

R₁ und R₂ bedeuten als C₅-C₇-Cycloalkyl, welches durch C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl substituiert ist, z.B. Methylcyclohexyl.

R₁ und R₂ bedeuten als C₇-C₁₀-Phenylalkyl z.B. Benzyl oder Phenylethyl.

Verbindungen der Formeln Ia und Ib, worin die Reste R gleich sind, sind bevorzugt.

X bedeutet bevorzugt eine direkte Bindung, Methylen oder Ethylen, insbesondere Ethylen.

Von Interesse sind Verbindungen der Formeln Ia und Ib, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeuten und R₂ zusätzlich Wasserstoff ist.

Ebenfalls von Interesse sind Verbindungen der Formeln Ia und Ib, worin X eine direkte Bindung, Methylen oder Ethylen ist, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten und R₂ zusätzlich Wasserstoff ist.

Verbindungen der Formeln Ia und Ib, worin X Ethylen bedeutet, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet, sind besonders bevorzugt.

Beispiele für Verbindungen der Formeln Ia und Ib sind:

- 1,2,6,7-Tetrakis[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxy]-4-oxaheptan, 1,5,6-Tris[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxy]-2-[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxymethyl]-3-oxahexan,
- 1,2,6,7-Tetrakis[(3-methyl-5'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxy]-4-oxaheptan,
- 1,5,6-Tris[(3-methyl-5'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxy]-2-[(3-methyl-5'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxymethyl]-3-oxahexan.

Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib eignen sich zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen thermischen, oxidativen und aktinischen Abbau.

Beispiele für derartige Materialien sind:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE).
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylenarten (z.B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere.
- 3a. Statistische oder alternierende Copolymere aus α -Olefinen und Kohlenmonoxid.
- 3b. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze).
4. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).
5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
6. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
7. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von a,b-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
11. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
12. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
13. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
14. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
15. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diarnin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid, Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
16. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.
17. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
18. Polycarbonate und Polyester-carbonate.
19. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
20. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
21. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
22. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
23. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
24. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
25. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z.B. von Bis-glycidyl ethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
26. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymer-homolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
27. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PAF/PPO.
28. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z.B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder

Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z.B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wässrige Emulsionen.

29. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z.B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher Zusammensetzungen enthaltend ein gegen oxidativen, thermischen oder aktinischen Abbau empfindliches organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formeln Ia und/oder Ib, sowie die Verwendung von Verbindungen der Formeln Ia und Ib zum Stabilisieren von organischem Material gegen oxidativen, thermischen oder aktinischen Abbau.

Bevorzugte organische Materialien sind Polymere, z.B. synthetische Polymere, insbesondere thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugte organische Materialien sind Polyolefine, z.B. die oben unter den Punkten 1 bis 3 angegebenen, insbesondere Polyethylen und Polypropylen.

Im allgemeinen werden die Verbindungen der Formeln Ia und Ib dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,01 bis 10 %, bevorzugt 0,01 bis 5 %, insbesondere 0,01 bis 2 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.

Neben den Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zusätzlich herkömmliche Additive enthalten, wie beispielsweise die unten angegebenen.

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol.

1.2. Alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol.

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert.butyl-2-methylphenol).

1.4. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert.butyl-4-methylphenyl]-terephthalat.

1.5 Benzylverbindungen, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-benzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester, Ca-Salz des 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.6. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.7. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediarnid.

1.8. Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.9. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxal-

säurediarnid.

1.10. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z.B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z.B. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyano- β,β diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickel-di-butyl-dithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure-bis(1,2, 2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon).

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert. butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4-di-tert.butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8.2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]-undecan.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der 1-auryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-di-butyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimon-

brenzcatechinat oder Zinn brenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert.-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenyllessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Auffieller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Die herkömmlichen Additive werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.

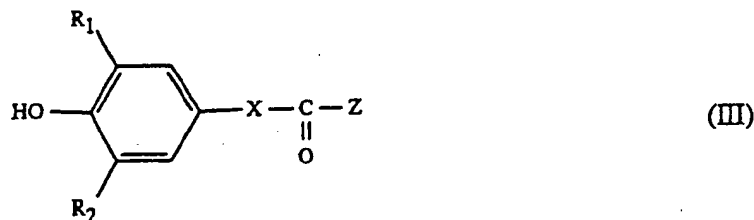
Die Einarbeitung der Verbindungen der Formeln Ia und Ib sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das organische Material erfolgt nach bekannten Methoden; beispielsweise kann die Einarbeitung in polymeres Material vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das polymere Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels, erfolgen. Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib können in reiner Form oder in Wachsen, Ölen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Material eingearbeitet werden.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitten.

Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung eines Diglycerins mit einer Verbindung der Formel III,



worin R_1 , R_2 und X die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und Z z.B. C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxy oder Chlor bedeutet, in Gegenwart eines Katalysators.

Wenn Z C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet, ist es zweckmässig als Katalysatoren Dibutylzinnoxid, Titanetraäthoxy, LiNH_2 , LiH , LiOA , KOA oder NaOA zu verwenden, wobei A z.B. Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder eine gegebenenfalls durch 1 bis 3 C_1 - C_{10} -Alkylreste substituierte Phenoxygruppe darstellt. Die Umsetzung wird in diesem Fall vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Dimethylformamid u.s.w., durchgeführt. Ferner ist es vorteilhaft, die Reaktanden in einem Inertgas, z.B. Stickstoff oder Argon, vorzulegen und den bei der Umsetzung entstehenden Alkohol abzudestillieren. Zur Vervollständigung der Umsetzung kann das Reaktionsgemisch z.B. noch 8-20 Stunden bei einem Druck von 10-1013 mbar auf 180-220 °C erhitzt werden.

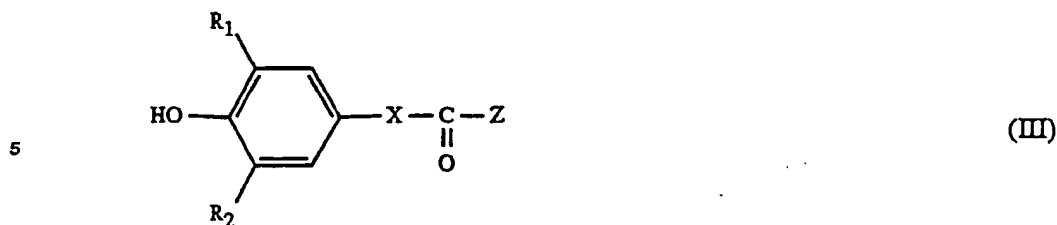
Wenn Z Hydroxy bedeutet, wird zweckmässigerweise eine Säure, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, als Katalysator verwendet. Wenn Z Chlor bedeutet, ist es vorteilhaft, die Reaktion in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Pyridin, Triethylamin, NaOH oder KOH , durchzuführen. Die Umsetzung kann in diesem Fall z.B. bei einer Temperatur von -10° bis 150 °C durchgeführt werden.

Die Verbindungen der Formel III sind bekannt und können, falls nicht im Handel erhältlich, in Analogie zu bekannten Verfahren, wie z.B. in EP-A-219 459 beschrieben, hergestellt werden.

Wird als Diglycerin ein Gemisch aus 1,2,6,7-Tetrahydroxy-4-oxaheptan und 2-Hydroxymethyl-1,5,6-trihydroxy-3-oxahexan eingesetzt, so erhält man ein Gemisch aus den Verbindungen der Formeln Ia und Ib, welches mit chromatographischen Methoden aufgetrennt werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Gemisch aus den Verbindungen der Formeln Ia und Ib.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Gemisch aus den Verbindungen der Formeln Ia und Ib, erhältlich durch Umsetzung von Diglycerin mit einem Ester der Formel III.



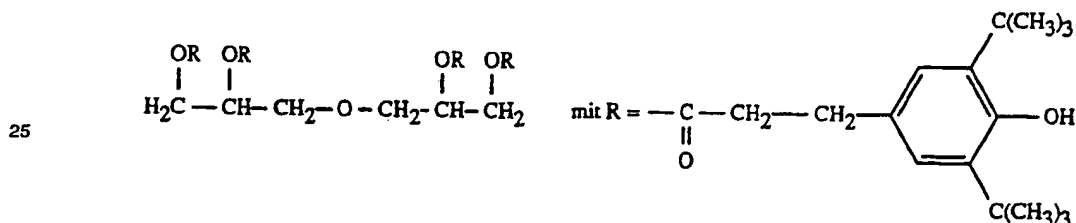
10 worin R_1 , R_2 und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und Z C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Chlor bedeutet, in Gegenwart eines Katalysators.

In dem Gemisch beträgt das Verhältnis der Verbindungen Ia/Ib z.B. 100/1 bis 1/100, bevorzugt 100/1 bis 60/10, insbesondere 90/10 bis 80/10.

15 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Teil- und Prozentangaben beziehen sich darin, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1: Herstellung von 1,2,6,7-Tetrakis[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxy]-4-oxaheptan

20



30

121,6 g (0,42 Mol) Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat und 13,3 g (0,08 Mol) Diglycerin werden in einem 350 ml Sulfierkolben vorgelegt und unter Stickstoff auf 90 °C erwärmt. Anschliessend werden 0,16 g Dibutylzinnoxid (=0,8 Mol % bezogen auf das eingesetzte Diglycerin) als Katalysator zugegeben und das Reaktionsgemisch weiter auf 180 °C erhitzt, wobei Methanol abdestilliert. Nach 75 Minuten wird die Apparatur langsam unter Vakuum (13,3 mbar) gesetzt und 12 Stunden auf 185 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und der Überschuss an eingesetztem Methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat wird im Hochvakuum ($2,67 \times 10^{-5}$ bar) bei 123- 127 °C abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes erhält man 77,5 g (= 83 % der Theorie) eines farblosen, amorphen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 57 °C.

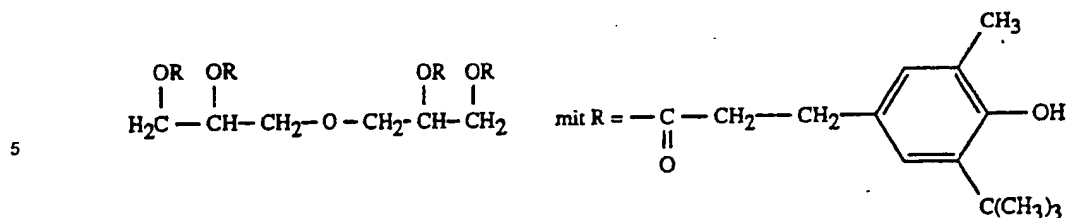
40

Elementaranalyse:		
Berechnet:	73,60 % C;	9,18 % H
Gefunden:	73,83 % C;	9,15 % H

45

50 Beispiel 2: Herstellung von 1,2,6,7-Tetrakis[(3'-methyl-5'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyloxy]-4-oxaheptan

55



45 g (0,18 Mol) Methyl-3-(3'-methyl-5'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat und 6,65 g (0,04 Mol) Diglycerin werden in einem Sulfierkolben vorgelegt und auf 100 °C erhitzt. Anschliessend werden 0,1 g Dibutylzinnoxid (= 1 Mol % bezogen auf das eingesetzte Diglycerin) als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 180 °C erwärmt und unter Vakuum (133 mbar) 13 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu der in Beispiel 1 beschriebenen Methode. Man erhält 28,2g (= 68 % der Theorie) eines amorphen Pulvers, das einen Schmelzpunkt bei 55 °C besitzt.

Elementaranalyse:

Berechnet:	71,65 % C;	8,34 % H
Gefunden:	71,31 % C;	8,53 % H

Beispiel 3: Stabilisierung von Polypropylen

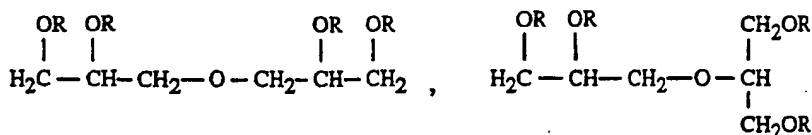
100 Teile Polypropylenpulver, enthaltend 0,1 % Kalziumstearat, werden mit 0,3 % Dilaurylthiodipropionat und 0,1 % des in Tabelle 1 angegebenen Stabilisators gemischt und anschliessend in einem Brabender Plastographen bei 200 °C 10 Minuten lang geknetet. Die so erhaltene Masse wird in einer Presse mit einer Oberflächentemperatur von 260 °C zu 1 mm dicken Platten gepresst, aus denen Streifen von 1 cm Breite und 10 cm Länge gestanzt werden. Von jeder Platte werden mehrere solcher Streifen in einen auf 135 °C oder 149 °C geheizten Umluftofen gehängt und in regelmässigen Zeitabständen beobachtet. Die oxidative Zersetzung dieser Streifen lässt sich an einer kreisartig beginnenden Gelbfärbung erkennen. Ein Mass für die Stabilität der Probe ist die Zeitdauer in Tagen bis zur Zersetzung.

Tabelle 1:

Verbindung aus Beispiel	Anzahl Tage Ofenalterung bis zur Zersetzung	
	135 °C	149 °C
-	1	1
1	241	103
2	189	90

Ansprüche

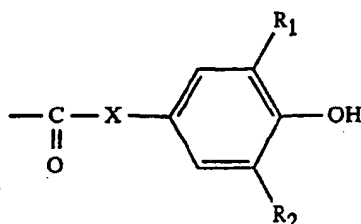
1. Verbindungen der Formeln Ia und Ib,



(Ia)

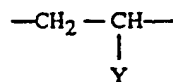
(Ib)

worin die Reste R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe der Formel II bedeuten, (II)



(II)

worin X eine direkte Bindung, Methylen, Ethylen oder eine Gruppe



bedeutet und Y C₁-C₈-Alkyl ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin die Reste R gleich sind.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin X eine direkte Bindung, Methylen oder Ethylen ist.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeuten und R₂ zusätzlich Wasserstoff ist.

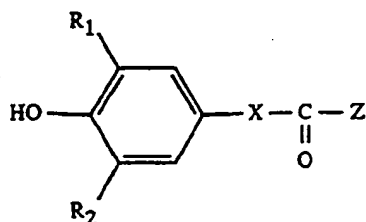
5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin X eine direkte Bindung, Methylen oder Ethylen ist, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten und R₂ zusätzlich Wasserstoff ist.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin X Ethylen bedeutet, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin die Reste R gleich sind und 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyloxy oder 3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyloxy bedeuten.

8. Ein Gemisch aus den in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formeln Ia und Ib.

9. Ein Gemisch aus den Verbindungen der Formeln Ia und Ib gemäss Anspruch 1, erhältlich durch Umsetzung von Diglycerin mit einem Ester der Formel III,



(III)

worin R₁, R₂ und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und Z C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy oder Chlor bedeutet, in Gegenwart eines Katalysators.

10. Zusammensetzung enthaltend ein gegen thermischen, oxidativen oder aktinischen Abbau empfindliches

organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib gemäss Anspruch 1.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin das organische Material ein Polyolefin ist.

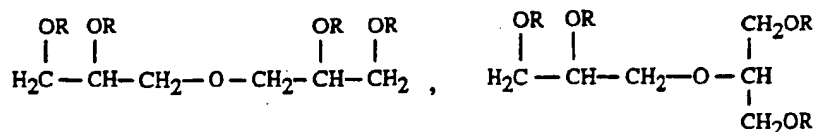
12. Verwendung von Verbindungen der Formeln Ia und Ib gemäss Anspruch 1 zum Stabilisieren von organischem Material gegen thermischen, oxidativen oder aktinischen Abbau.

5

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Zusammensetzung enthaltend ein gegen thermischen, oxidativen oder aktinischen Abbau empfindliches Organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib,

10



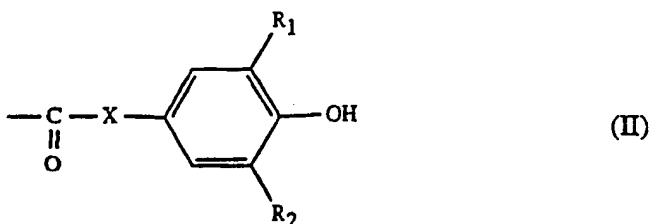
15

(Ia)

(Ib)

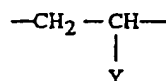
20 worin die Reste R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe der Formel II bedeuten,

25



30

worin X eine direkte Bindung, Methylen, Ethylen oder eine Gruppe



35

bedeutet und Y C₁-C₈-Alkyl ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet.

40

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Reste R gleich sind.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin X eine direkte Bindung, Methylen oder Ethylen ist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeuten und R₂ zusätzlich Wasserstoff ist.

45

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin X eine direkte Bindung, Methylen oder Ethylen ist, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten und R₂ zusätzlich Wasserstoff ist.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin X Ethylen bedeutet, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl sind, und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet.

50

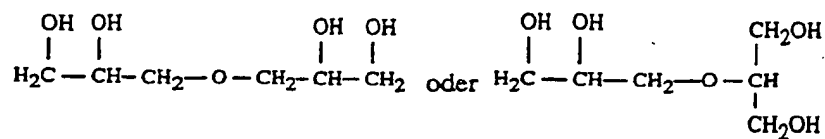
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Reste R gleich sind und 3,5-Di-tertbutyl-4-hydroxyphenylpropionyloxy oder 3-Methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyloxy bedeuten.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das organische Material ein Polyolefin ist.

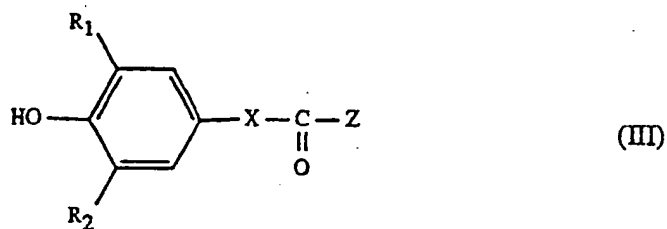
9. Verfahren zum Stabilisieren von organischem Material gegen thermischen, Oxidativen oder aktinischen Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass in dieses organische Material mindestens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib gemäss Anspruch 1 eingearbeitet wird.

55

10. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel Ia oder Ib gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel (III),



worin R_1 , R_2 und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen und Z C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxy oder Chlor ist, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 421 928 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90810736.0

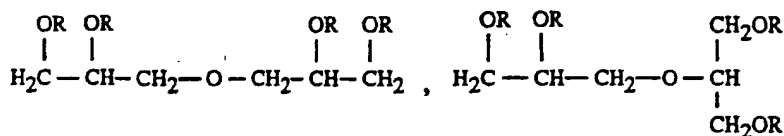
(51) Int. Cl.⁵: **C07C 69/732, C08K 5/10**

(22) Anmeldetag: 25.09.90

(30) Priorität: 02.10.89 CH 3583/89

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.91 Patentblatt 91/15(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE(82) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 22.04.92 Patentblatt 92/17(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)(72) Erfinder: **Pitteloud, Rita, Dr.**
Sur le Village
CH-1724 Praroman(CH)(54) **Hydroxyphenylcarbonsäureester als Stabilisatoren.**

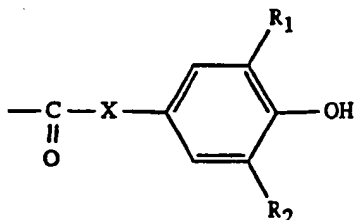
(57) Die neuen Verbindungen der Formeln Ia und Ib,



(Ia)

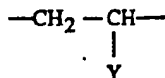
(Ib)

worin die Reste R gleich oder verschieden sind und eine Gruppe der Formel II bedeuten,



(II)

worin X eine direkte Bindung, Methylen, Ethylen oder eine Gruppe


EP 0 421 928 A3

bedeutet und Y C₁-C₈-Alkyl ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl sind und R₂ zusätzlich Wasserstoff bedeutet, eignen sich zum Stabilisieren von organischem Material gegen thermischen, oxidativen oder aktinischen Abbau.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0736

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 333 468 (YOSHITOMI PHARMACEUTICAL INDUSTRIES LTD) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 61 * * Seite 6 - Seite 7; Ansprüche *	1	C 07 C 69/732 C 08 K 5/10
A	EP-A-0 148 729 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 6, Absatz 3 * * Seite 9 - Seite 10; Ansprüche 1,4 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 07 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		24 Februar 92	KINZINGER J.M.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument</div>			